




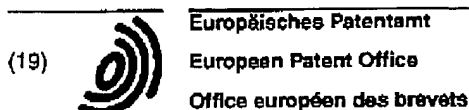


Synergistic preservative combinations of biocidal compounds comprising tetramethylol acetylendiurea and two or more isothiazoline-3-ones**Publication number:** EP1245153**Publication date:** 2002-10-02**Inventor:** ANKER WILLEM DR (DE); AREND BJOERN (DE); HOMBECK MARC DR (DE)**Applicant:** BODE CHEMIE GMBH & CO (DE)**Classification:****- international:** **A01N43/90; A01N43/90;** (IPC1-7): A01N43/90; A01N43/90; A01N43/80**- european:** A01N43/90**Application number:** EP20020005939 20020315**Priority number(s):** DE20011012755 20010316**Also published as:** EP1249166 (A1)
 EP1245153 (A3)
 DE10112755 (A1)
 EP1249166 (B1)
 EP1245153 (B1)**Cited documents:** EP0375367
 US4725611**Report a data error here****Abstract of EP1245153**

Biocidal combinations (I) comprise tetramethylolacetylenediurea and Isothiazolin-3-one derivatives. Biocidal combinations (I) comprise effective amounts of: (A) tetramethylolacetylenediurea (a); and (B) two or more isothiazolin-3-one derivatives (b) comprising 2-n-octyl-isothiazolin-3-one, 4,5-dichloro-2-n-octylisothiazolin-3-one, 2-methylisothiazolin-3-one, 1,2-benzisothiazolin-3-one or N-(1-12C alkyl)-1,2-benzisothiazolin-3-ones.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(11) **EP 1 245 153 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
02.10.2002 Patentblatt 2002/40

(51) Int Cl.7: **A01N 43/90**
// (A01N43/90, 43:80)

(21) Anmeldenummer: 02005939.0

(22) Anmeldetag: 15.03.2002

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR
Benannte Erstattungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 16.03.2001 DE 10112755

(71) Anmelder: Bode Chemie GmbH & Co.
D-22525 Hamburg (DE)

(72) Erfinder:
• Anker, Willem, Dr.
25474 Ellerbek (DE)
• Arend, Björn
22457 Hamburg (DE)
• Hombeck, Marc, Dr.
22303 Hamburg (DE)

(74) Vertreter: Hansert, Reiner M.
c/o Beiersdorf AG,
Unnastrasse 48
20245 Hamburg (DE)

(54) **Synergistische biozide Wirkstoffkombinationen, Tetramethyloacetyldiharnstoff und zwei oder mehrere Isothiazoline-3-onen enthaltend, und Verwendungen solcher Wirkstoffkombinationen als Konservierungsmittel**

(57) Biozide Wirkstoffkombinationen, umfassend

- a) eine wirksame Menge an Tetramethyloacetyldiharnstoff und
b) eine wirksame Menge zwei oder mehrerer biozid wirksamer Substanzen, gewählt aus der Gruppe der Isothiazolin-3-one: 2-n-Octyl-isothiazolin-3-on, 4,5-Dichlor-2-n-octylisothiazolin-3-on und der

N-(C₁-C₁₂)-Alkyl-1,2-Benzisothiazolin-3-one.

Verwendung der beschriebenen Wirkstoffkombinationen als Konservierungsmittel.

EP 1 245 153 A2

EP 1 245 153 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft synergistische biozide Wirkstoffkombinationen, Zusammensetzungen, solche Wirkstoffkombinationen enthaltend, und Verwendungen solcher Zusammensetzungen als Konservierungsmittel zu Stoffen und Stoffgemischen, die von schädlichen Mikroorganismen befallen werden können.

[0002] Insbesondere betrifft die Erfindung die Verwendung solcher biozider Wirkstoffkombinationen als Gebindekonservierungsmittel, bevorzugt für wäßrige Dispersionen, insbesondere Polymerdispersionen und dergleichen, aber auch für den Einsatz in Anstrichmitteln, Putzen, Ligninsulfonaten, Kreideaufschlämmungen, Klebstoffen, Photochemikalien, caseinhaltigen Produkten, stärkehaltigen Produkten, Bitumenemulsionen, Tensidlösungen, Kraftstoffen, Reinigungsmitteln, kosmetischen Produkten, Wasserkreisläufen, Polymerdispersionen und Kühlschmierstoffen gegen den Befall durch beispielsweise Bakterien, filamentöse Pilze, Hefen und Algen.

[0003] Der Begriff "Polymerdispersion" ist eine Sammelbezeichnung für Dispersionen (Latices) von feinverteilten natürlichen und/oder synthetischen Polymeren (übliche Teilchengröße 0,05-5 µm) in üblicherweise wäßrigen, seltener nichtwäßrigen Dispersionsmitteln. Eingeschlossen sind damit Dispersionen von Polymeren wie Natur- (Kautschuklatex) und Synthesekautschuk (SyntheselateX), wie auch von Kunstharzen (Kunstharzdispersionen) und Kunststoffen (Kunststoffdispersionen) wie Polymerisaten, Polykondensaten und Polyadditionsverbindungen. Man unterscheidet Primärdispersionen, bei welchen die Polymerisation der Basis-Monomeren direkt in der flüssigen Phase erfolgt (Suspensionspolymerisation oder Emulsionspolymerisation, z. B. von Vinylacetat od. Acrylaten) und Sekundärdispersionen, bei welchen vorgefertigte Polymere in einem zweiten Verfahrensschritt dispergiert werden (z. B. von Polyisobuten, Siliconharzen, Polyurethanen, Polyvinylethern).

[0004] Polymerdispersion finden Verwendung in Anstrichstoffen (Dispersions-, Latex-, Binderfarben), im Bauten- und Korrosionsschutz, in der Papier-, Textil- und Teppichbeschichtung, für Latexschaumformteile, als Klebstoffe und dergleichen mehr.

[0005] Wegen des oftmals hohen Gehaltes an organischem Material, welches in wäßrigem Milieu vorliegt, bieten Polymerdispersionen einen guten Nährboden für bestimmte Mikroorganismen. Es empfiehlt sich daher, sie durch ein Konservierungsmittel vor dem Befall und Verderb zu schützen.

[0006] Konservierungsmittel sind antimikrobielle Substanzen, die beim Herstellungsprozeß einem Produkt (Nahrungs- oder Genußmittel, pharmazeutische, kosmetische oder auch chemisch-technische Zubereitungen) in geringen Mengen (gewöhnlich je nach Produkt zwischen ca. 0,0005 % und 1 % Aktivgehalt) zugesetzt werden. Konservierungsmittel sollen Produkte während der Herstellung, der Lagerung und des Gebrauchs vor Verunreinigungen durch Mikroorganismen insbesondere vor den mikrobiell bedingten nachteiligen Veränderungen schützen.

[0007] Die meisten für eine Konservierung vorgeschlagenen bzw. vorgesehenen Konservierungsmittel wirken bakterio- und fungistatisch und fungizid, gelegentlich auch bakterizid und fungizid; sie sollen geruch- und geschmacklos und in den zur Anwendung kommenden Dosen nach Möglichkeit löslich, nicht toxisch, hautverträglich und ausreichend wirksam sein. Die Konservierungsmittel müssen, um wirksam zu sein, in dem zu konservierenden Roh- oder Hilfsstoff gelöst sein. Da die meisten Konservierungsmittel besser fett- als wasserlöslich sind, muß damit gerechnet werden, daß z. B. in einer Emulsion, deren wäßrige Phase konserviert werden soll, das in die wäßrige Phase eingearbeitete Konservierungsmittel im Verlauf der Lagerung in die Fettphase auswandert und damit die Konservierung der wäßrigen Phase in Frage gestellt ist. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, eine Kombination von Konservierungsmitteln einzusetzen, d. h., die wäßrige Phase mit einem gut wasserlöslichen Konservierungsmittel, die Fettphase dagegen gleichzeitig mit einem fettlöslichen Konservierungsmittel zu konservieren.

[0008] Biozide Mittel werden zur Bekämpfung von schädlichen Bakterien, Pilzen, Hefen oder Algen in vielen Bereichen eingesetzt. Bekannte Wirkstoffe, die in bioziden Mitteln häufig eingesetzt werden, sind z. B. 5-Chlor-2-Methylisothiazolin-3-on, 2-Methylisothiazolin-3-on, 2-n-Octyl-Isothiazolin-3-on, 4,5-Dichlor-2-n-octylisothiazolin-3-on, 1,2-Benzisothiazolin-3-on und N-Alkyl-1,2-Benzisothiazolin-3-on (Alkyl: C₁ — C₁₂), bevorzugt N-Butyl-1,2-Benzisothiazolin-3-on. Trotz anerkannt guter mikrobiozider Wirksamkeit ist diese Wirkstoffklasse der 3-Isothiazolinone mit verschiedenen Nachteilen behaftet. So sind z. B. die 3-Isothiazolinone als eindeutig sensibilisierende Substanzen bekannt. Im Sinne des Verbraucherschutzes ist der Einsatz dieser Wirkstoffe deshalb so niedrig wie möglich zu halten.

[0009] Aufgabe der Erfindung war es demnach, mikrobiozide Zusammensetzungen anzugeben, die dadurch verbessert sind, dass ihre Komponenten synergistisch zusammenwirken und deshalb beim gleichzeitigen Einsatz in geringeren Konzentrationen verwendet werden können, verglichen mit den nötigen Konzentrationen im Falle der Einzelkomponenten.

[0010] Diese Aufgabe löst die Erfindung durch biozide Wirkstoffkombinationen, umfassend

- a) eine wirksame Menge an Tetramethylolacetylendihamstoff und
- b) eine wirksame Menge eines oder mehrerer biozid wirksamer Substanzen, gewählt aus der Gruppe der Isothiazolin-3-one.

EP 1 245 153 A2

[0011] Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen zeigen gegenüber den Einzelwirkstoffen deutlich synergistische Wirkung.

[0012] Produkte, insbesondere Dispersionen, bevorzugt Polymerdispersionen, mit einem Gehalt an erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen sind in vorzüglicher Weise vor Befall von Mikroorganismen bzw. Verderb geschützt und stellen ihrerseits vorteilhafte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung dar.

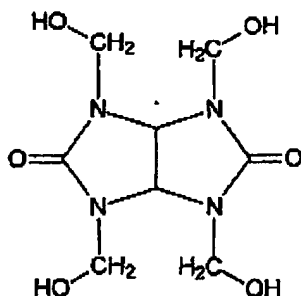
[0013] Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Wirkstoffkombinationen aus

a) einer wirksamen Menge an Tetramethylacetylendihamstoff und

b) einer wirksamen Menge eines oder mehrerer biozid wirksamer Substanzen, gewählt aus der Gruppe der Isothiazolin-3-one

zum Schutze von Produkten, insbesondere Dispersionen, vor Befall von Mikroorganismen bzw. Verderb.

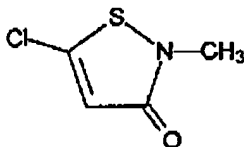
[0014] Tetramethylacetylendihamstoff (eigentlich: Tetrahydro-1,3,4,6-tetrakis(hydroxymethyl)-imidazo(4,5-d)imidazol-2,5(1H,3H)-dion, CAS-Nr.: 5395-50-6) ist durch die chemische Struktur



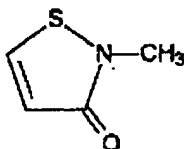
gekennzeichnet.

[0015] Es ist bevorzugt, das oder die Isothiazolin-3-one aus der Gruppe

5-Chlor-2-Methylisothiazolin-3-on

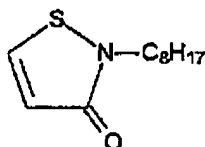


2-Methylisothiazolin-3-on,

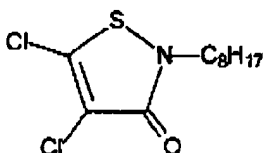


EP 1 245 153 A2

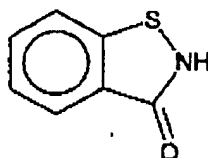
2-n-Octyl-isothiazolin-3-on,



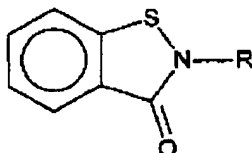
4,5-Dichlor-2-n-octylisothiazolin-3-on



1,2-Benzisothiazolin-3-on



N-Alkyl-1,2-Benzisothiazolin-3-on



zu wählen.

[0016] In erfindungsgemäß vorteilhaften N-Alkyl-1,2-Benzisothiazolin-3-onen bedeutet R = C₁ — C₁₂-Alkyl. Von diesen bevorzugt ist das N-Butyl-1,2-Benzisothiazolin-3-on,

[0017] Vorteilhaft können die Gewichtsverhältnisse von a) zu b) aus dem Bereich von 1000 : 1 bis 1 : 10 gewählt werden, bevorzugt 100 : 1 bis 1 : 1, insbesondere bevorzugt 50 : 1 bis 5 : 1.

[0018] Vorteilhaft kann die Konzentration der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen in den vor Befall bzw. Verderb zu schützenden Produkten, insbesondere Dispersionen, aus dem Bereich von 0,0001 bis 5,0 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 1,0 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,05 - 0,5 Gew.-% gewählt werden, bezogen auf das Gesamtgewicht des zu schützenden Produktes.

[0019] Es ist zweckmäßig, wenngleich nicht zwingend, die Biozide der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in Kombination mit einem polaren oder unpolaren flüssigen Medium einzusetzen. Dabei kann dieses Medium beispielsweise in der Biozidzusammensetzung und/oder in dem zu konservierenden Stoff vorgegeben sein.

[0020] Bevorzugte polare flüssige Medien sind Wasser, ein aliphatischer Alkohol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, z. B. Ethanol und Isopropanol, ein Glykol, z.B. Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, Dipropylenglykol und Tripropylenglykol, ein Glykolether, z.B. Butylglykol und Butyldiglykol, ein Glykolester, z.B. Butyldiglykolacetat oder

EP 1 245 153 A2

2,2,4-Trimethylpentandiol-monoisobutyrat, ein Polyethylenglykol, ein Polypropylenglykol, N,N-Dimethylformamid oder ein Gemisch aus solchen Stoffen. Das polare flüssige Medium ist insbesondere Wasser.

[0021] Die Wirkstoffe können in gelöster Form und/oder in feindisperser Form in den erfindungsgemäßen Biozidzusammensetzungen vorliegen.

5 [0022] Als unpolare flüssige Medien dienen z.B. Aromaten, vorzugsweise Xylol und Toluol.

[0023] Zubereitungen, insbesondere Dispersionen, welche erfindungsgemäße Wirkstoffkombinationen enthalten, sind ebenfalls vorteilhafte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung.

[0024] Sie können zusätzlich noch einen oder mehrere, weitere biozide Wirkstoffe enthalten, die in Abhängigkeit vom Anwendungsgebiet ausgewählt werden. Spezielle Beispiele für solche zusätzlichen bioziden Wirkstoffe sind nach-

10 folgend angegeben:

[0025] Benzylalkohol, 2,4-Dichlorbenzylalkohol, 2-Phenoxyethanol, Phenoxypropanole, Phenylethylalkohol, 5-Brom-5-nitro-1,3-dioxan, Formaldehyd und Formaldehyd-Depotstoffe, Dimethyldimethylhydantoin, Glyoxal, Glutardialdehyd, Sorbinsäure, Benzoesäure, Salicylsäure, p-Hydroxybenzoesäureester, Chloracetamid, Phenole, wie p-Chlor-m-kresol und o-Phenylphenol, N-Methylolharnstoff, N,N'-Dimethylharnstoff, Benzylalkoholhemiformal, 4,4-Dimethyl-1,3-oxazolidin, 3,3'-Methylen-bis-(6-methyloxazolidine), 1,3,5-Hexahydrotriazinderivate, Quaternäre Ammoniumverbindungen, wie z.B. N-Alkyl-N,N-dimethylbenzylammoniumchlorid und Di-n-decyldimethylammoniumchlorid, Cetylpyridiniumchlorid, Diguanidin, Polybiguanid, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, Ethylenglykolhemiformal, Tetra-(hydroxymethyl)-phosphonlumsalze, 2,2-Dibrom-3-nitropropionsäureamid, 3-Iod-2-propinyl-N-butylcarbammat, N-Cyclohexyl-2-amino-benzthiophen-S,S-dioxyd, N-Aryl-N',N'-dialkylharnstoffderivate wie z.B. Diuron oder Isoproturon, Car-

20 bendazim, Benomyl, Thiabendazol, 4,5-Trimethylen-2-methylisothiazolin-3-on, 2,2'-Dithio-dibenzoesäure-di-N-methylamid, chlorfreie Triazinderivate aus der Reihe der -Methylmercapto-dialkylamino-sym-triazine wie z.B. Terbutryn oder Irgarol 1051, 2-Thiocyanomethylthiobenzthiazol, 2-Hydroxymethyl-2-nitro-1,3-propandiol, 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol, N,N-Bis(3-aminopropyl)dodecylamin, N,N-Bis(3-aminopropyl)octylamin, Methylenbisthioocyanat, Zink-Pyridinthion.

25 [0026] Als solche weiteren bioziden Wirkstoffe sind 3-Iod-2-propinyl-N-butylcarbammat, Formaldehyd oder ein Formaldehyd-Depotstoff sowie 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol bevorzugt.

[0027] Beispiele für den Formaldehyd-Depotstoff sind

[0028] N-Formale, wie z.B. N,N'-Dimethylolharnstoff, N-Methylolharnstoff, Dimethyldimethylhydantoin.

30 [0029] O-formale, wie z.B. Ethylenglykolhemiformal, Propylenglykolhemiformal, Butyldiglykolhemiformal, Benzylalkoholhemiformal.

[0030] Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung kann daneben noch andere übliche Bestandteile enthalten, die dem Fachmann auf dem Gebiet der Biozide als Zusatzstoffe bekannt sind. Es sind dies z.B. Verdickungsmittel, Emulgatoren, Stoffe zur Einstellung des pH-Werts, Duftstoffe, Dispergierhilfsmittel und färbende Stoffe.

35 [0031] Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung kann auf sehr unterschiedliche Gebieten eingesetzt werden. Sie eignet sich beispielsweise für den Einsatz in Anstrichmitteln, Putzen, Ligninsulfonaten, Kreideaufschlämungen, Klebstoffen, Photochemikalien, caseinhaltigen Produkten, stärkehaltigen Produkten, Bitumenemulsionen, Tensidlösungen, Kraftstoffen, Reinigungsmitteln, kosmetischen Produkten, Wasserkreisläufen, Polymerdispersionen und Kühlschmierstoffen gegen den Befall durch beispielsweise Bakterien, filamentöse Pilze, Hefen und Algen.

40 [0032] Bei der praktischen Anwendung kann die Biozidzusammensetzung entweder als fertiges Gemisch oder durch getrennte Zugabe der Biozide und der übrigen Komponenten der Zusammensetzung in den zu konservierenden Stoff eingebracht werden.

[0033] Die erfindungsgemäßen Biozidzusammensetzungen basieren auf synergistischen Wirkstoffkombinationen von Tetramethylolacetylendihamstoff und einem Vertreter aus der Gruppe der Isothiazolin-3-one. Im allgemeinen wird von Synergie geredet, wenn die Wirksamkeit einer Mischung von zwei oder mehreren Komponenten größer ist, als

45 die Summe der Wirksamkeit der einzelnen Komponenten.

[0034] Eine Bewertung der Synergie erfolgt nach der Methode von F.C. Kufel et al. *Applied Microbiology*, 9: 538 (1961):

$$\text{Synergie Index (SI)} = Q_A/Q_A + Q_B/Q_B.$$

50

wobei

Q_A = Konzentration von Komponente A im Biozidgemisch mit dem gewünschten Effekt (z.B. kein Wachstum der Mikroorganismen).

55 Q_A = Konzentration von Komponente A als einziges Biozid mit dem gewünschten Effekt,

Q_B = Konzentration von Komponente B im Biozidgemisch mit dem gewünschten Effekt, und

Q_B = Konzentration von Komponente B als einziges Biozid mit dem gewünschten Effekt.

EP 1 245 153 A2

[0035] Eine Synergie der beiden bioziden Wirkstoffen besteht nun, wenn der Synergie Index (SI) einen Wert von unter 1 (< 1) zeigt.

Beispiel 1:

[0036] Mit diesem Beispiel wird der Synergismus von Kombinationen aus Tetramethylolacetylendiharnstoff (TD) und einem Gemisch von 5-Chloro-2-Methylisothiazolin-3-on mit 2-Methylisothiazolin-3-on - im Verhältnis 3:1 - (CMI/MI) in der erfindungsgemäßen Biozidzusammensetzung aufgezeigt. Es wurden hierzu die einzelnen bioziden Wirkstoffe als auch Kombinationen dieser Wirkstoffe in eine handelsüblichen Wandfarbe eingearbeitet und anschließend die Wirkung dieser Gemische auf Mikroorganismen (*Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*) geprüft. Die Ergebnisse dieser Prüfung sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1:

Wirkstoff	Minimale Wirkstoffkonzentration (ppm), bei der noch Wirkung gegen Mikroorganismen auftritt	Synergie Index (SI)
TD	250	--
CMI/MI	18	--
TD + CMI/MI	125 + 6	0,78

Beispiel 2

[0037] Mit diesem Beispiel wird der Synergismus von Kombinationen aus Tetramethylolacetylendiharnstoff (TD) und 2-Methylisothiazolin-3-on (MI) in der erfindungsgemäßen Biozidzusammensetzung aufgezeigt. Es wurden hierzu die einzelnen bioziden Wirkstoffe als auch Kombinationen dieser Wirkstoffe in einer handelsüblichen Wandfarbe eingearbeitet und anschließend die Wirkung dieser Gemische auf Mikroorganismen (*Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*) geprüft. Die Ergebnisse dieser Prüfung sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2:

Wirkstoff	Minimale Wirkstoffkonzentration (ppm), bei der noch Wirkung gegen Mikroorganismen auftritt	Synergie Index (SI)
TD	250	--
MI	200	--
TD + MI	125 + 30	0,65

Beispiel 3:

[0038] Mit diesem Beispiel wird der Synergismus von Kombinationen aus Tetramethylolacetylendiharnstoff (TD) und 1,2-Benzisothiazolin-3-on (BIT) in der erfindungsgemäßen Biozidzusammensetzung aufgezeigt. Es wurden hierzu die einzelnen bioziden Wirkstoffe als auch Kombinationen dieser Wirkstoffe in einer handelsüblichen Wandfarbe eingearbeitet und anschließend die Wirkung dieser Gemische auf Mikroorganismen (*Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*) geprüft. Die Ergebnisse dieser Prüfung sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 3:

Wirkstoff	Minimale Wirkstoffkonzentration (ppm), bei der noch Wirkung gegen Mikroorganismen auftritt	Synergie Index (SI)
TD	250	--
BIT	200	--
TD + BIT	125 + 30	0,65

Patentansprüche

1. Biozide Wirkstoffkombinationen, umfassend

EP 1 245 153 A2

- a) eine wirksame Menge an Tetramethylolacetylendihamstoff und
b) eine wirksame Menge zweier oder mehrerer biozid wirksamer Substanzen, gewählt aus der Gruppe 2-n-Octyl-isothiazolin-3-on, 4,5-Dichlor-2-n-octylisothiazolin-3-on, 2-Methylisothiazolin-3-on, 1,2-Benzisothiazolin-3-on und der N-(C₁-C₁₂)-Alkyl-1,2-Benzisothiazolin-3-one.

2. Verwendung von Wirkstoffkombinationen aus

- a) einer wirksamen Menge an Tetramethylolacetylendihamstoff und
b) einer wirksamen Menge mehrerer biozid wirksamer Substanzen, gewählt aus der Gruppe 2-n-Octyl-isothiazolin-3-on, 4,5-Dichlor-2-n-octylisothiazolin-3-on, 2-Methyl-isothiazolin-3-on, 1,2-Benzisothiazolin-3-on und der N-(C₁-C₁₂)-Alkyl-1,2-Benzisothiazolin-3-one zum Schutze von Produkten, insbesondere Dispersionen, vor Befall von Mikroorganismen bzw. Verderb.

3. Wirkstoffkombinationen oder Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als N-(C₁-C₁₂)-Alkyl-1,2-Benzisothiazolin-3-on das N-Butyl-1,2-Benzisothiazolin-3-on, gewählt wird.**4. Wirkstoffkombinationen nach Anspruch 1 oder Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Gewichtsverhältnisse von a) zur b) aus dem Bereich von 1000 : 1 bis 1 : 10 gewählt werden, bevorzugt 100 : 1 bis 1 : 1, insbesondere bevorzugt 50 : 1 bis 5 : 1.****5. Wirkstoffkombinationen nach Anspruch 1 oder Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Wirkstoffkombinationen in den vor Befall bzw. Verderb zu schützenden Produkten, insbesondere Dispersionen bevorzugt Polymerdispersionen, aus dem Bereich von 0,0001 bis 5,0 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 1,0 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,05 - 0,5 Gew.-% gewählt werden, bezogen auf das Gesamtgewicht des zu schützenden Produktes.**